Aus dem Laboratorium für Materialkunde und Metallurgie des Zahnärztlichen Institutes der Universität Berlin.
Leiter: Professor Dr. Schoenbeck.

Mikroskopischer Beitrag zur Kenntnis des Abbindungsvorganges der Zinkphosphat-Zemente

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Zahnheilkunde
der Hohen Medizinischen Fakultät der
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

vorgelegt von

Maria Krieger

approb. Zahnärztin in Lübben.

Tag der Promotion: 6. Juli 1937.

Buchdruckerei Rudolph Pfau, Berlin NW 7, Luisenstraße 21.

M 167

Gedruckt mit Genehmigung
der
Medizinischen Fakultät der Universität Berlin.

Dekan: Prof. Dr. Siebeck
Referent: Prof. Dr. Schoenbeck
Korreferent: Prof. Dr. Schroeder

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die bisherigen Untersuchungen der Zinkphosphat-Cemente haben sich in erster Linie auf die Prüfung der Eigenschaften derselben beschränkt mit besonderer Berücksichtigung ihrer Verwendbarkeit für zahnärztliche Zwecke als Füllungsmaterial für Cavitäten und Befestigungsmittel für Kronen und Gußfüllungen. Das heißt, die Cemente wurden geprüft, ob sie allen Anforderungen genügen, ohne zu reißen, zu bröckeln oder sich gar in ihrer Form zu verändern; ferner sollen sie eine so dichte Struktur aufweisen, daß nichts diffundiert und eine so innige Verbindung mit dem Zahnbein eingehen, daß sie selbst in einer flachen Cavität halten.

Dieck(1) stellt z. B. folgende Richtlinien für die Untersuchung der Cemente auf:

„a) mikroskopische Untersuchung des Pulvers auf Korngröße und Form
b) Druckfestigkeit
c) Stoßfestigkeit
d) Härte
e) Dichte
f) Volumen
g) Lichtdurchlässigkeit (fällt für obige Cemente in Fortfall)
h) Haftintensität"

und verlangt, daß die Cemente „in verschiedenen Mischungsverhältnissen, in trockenem Zustande und in verschiedenen Lösungen gelagert geprüft werden".

Mit dieser letzten Forderung des zunächst mehr physikalischen Prüfungsteiles geht Dieck über zu den

„Chemisch-physikalischen Prüfungsmethoden",

d. h. zu dem Verhalten der Prüfkörper in plastischem und in erhärtetem Zustand in verschiedenen Flüssigkeiten und die dadurch bedingte Aenderung der physikalischen Eigenschaften. Außerdem soll geprüft werden: Beeinflussung des Abbindungsvorganges durch Aenderung der Anrührzeit, Temperatur und Feuchtigkeit in Hinblick auf die praktischen Erfahrungen, daß die Reaktion des Abbindens an warmen Tagen bedeutend schneller vor sich geht als an

kühleren. Hinzu kommen die Prüfung des Abbindungsverlaufes in verschiedenen Mischungsverhältnissen und die Bestimmung der Säurebindung in ihrem zeitlichen und quantitativen Verlauf, sowie die Prüfung der Löslichkeit und Wasseraufnahme in neutralen, sauren und alkalischen Flüssigkeiten. Schließlich muß eine mikroskopische Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit der dem Angriff verschiedener Flüssigkeiten ausgesetzten Cemente erfolgen. Zusammengefaßt: die Cemente werden in allen Mischungsverhältnissen (auch das Mischungsverhältnis in der Praxis ist nie ganz gleich) geprüft, ob sie in irgend einer Flüssigkeit neutraler, alkalischer oder saurer Art irgendwelche chemische Veränderungen erleiden, die wiederum die Eigenschaften wie Härte, Volumen, Haftintensität usw. beeinflussen.

Die Notwendigkeit dieser Laboratoriumsuntersuchungen, die selbstverständlich in erster Linie auf die Bedingungen, denen das zu untersuchende Material im Munde ausgesetzt ist, abgestimmt sein müssen, bestätigt der Zustand der meisten Cementfüllungen im Munde unserer Patienten. Die Füllungen pflegen nach einiger Zeit ständig etwas abzunehmen und die nach Legen der Füllung glatte Oberfläche wird rauh, vornehmlich an den Stellen, an denen das glättende Moment der Articulation in Fortfall kommt, nämlich aproximal.

Um also auf die Prüfungsmomente für die geforderten Eigenschaften zurückzukommen, muß gesagt werden, daß die Härte, die Dichte, das Volumen, die Oberflächenbeschaffenheit variabel sind, je nach den Bedingungen, denen das Cement im Munde ausgesetzt ist. Bei aciden Mundverhältnissen ist die Volumenveränderung erfahrungsgemäß am stärksten. Aber auch gewöhnliches Wasser ist schon auf die Widerstandsfähigkeit der Zinkphosphat-Cemente von Einfluß. Ein Beispiel hierfür ist die übliche und beste Methode der Reinigung der Anrührplatten, die nach Gebrauch in Wasser gelegt werden, um das Cement, das vor der Einwirkung des Wassers an der Platte „haftete", einfach abstreifen zu können. Bei längerem Liegen in Wasser löst es sich sogar von selbst von der Platte ab. Das gilt nicht nur für die Fälle, wo die Platte mit der noch plastischen Masse in Wasser gelegt wird, sondern auch wenn das Cement vollkommen erhärtet ist und die Platte später in Wasser gelegt wird. Natürlich löst sich die plastische Masse schneller als die erhärtete.

Wir haben es also bei den Zinkcementen mit einem Material zu tun, das unter Einfluß von Flüssigkeiten wie Wasser, Säuren und Alkali stark leidet.

Handelt es sich nun um chemische oder physikalische Lösungsvorgänge oder um die Folgerung des einen aus dem anderen? Nimmt man als Beispiel eine Aproximal-mastical-Füllung des Molarengebietes, so wird der größte Substanzverlust gerade an der Stelle sein, die mit dem Kauakt das wenigste zu tun hat, nämlich interdental. Wir finden hier fast rund verformte Füllungen, während die Stelle, die dem Kauakt ausgesetzt ist, ebener ist. Man kann aus dieser Tatsache ohne Zweifel folgern, daß die Verminderung des Volumens auf einen chemisch hervorgerufenen Substanzverlust zurückzuführen ist. (Die dabei auftretenden Reaktionsprodukte werden durch die Spültätigkeit des Speichels beseitigt). Wenn nun nach Wannenmacher (10) alle Zinkphosphate Kontraktionen aufweisen, so kommt also zu dieser Abbindekontraktion noch ein effektiver Substanzverlust durch chemische und sich daran anschließende physikalische Vorgänge. In welchem Ausmaße diese chemische Reaktion vor sich geht, und die Dichte der Cementfüllung verändert, läßt Greves (4) Standpunkt von der „Caries der Cementfüllungen" erkennen, denn die besten Bedingungen für Caries sind Undichte und Spaltbildung, die das Eindringen von Speichel mit der Bakterienflora der Mundhöhle in das Gefüge der Füllung ja erst ermöglichen. Greve bezieht sich übrigens gerade auf Aproximalfüllungen als Beweis für seine Ansicht. Die chemische Reaktion führt also demnach zu einer Destruktion der Struktur.

Da die Unbeständigkeit der Zinkphosphat-Cemente sicherlich mit ihrem chemischen Aufbau in engsten Zusammenhang gebracht werden muß, so ist die Frage von größtem Interesse, aus welchem Zinkphosphat baut sich das Cement überhaupt auf?

Die Zinkphosphatfüllung ist ein Reaktionsprodukt, das in der Hauptsache aus zwei Komponenten besteht: der Orthophosphorsäure H_3PO_4 als Flüssigkeit und stark gebranntem Zinkoxyd als Pulver. Hinzu kommen kleinere Beimengungen von Zinkphosphat und Aluminiumverbindungen. Manche Cemente enthalten auch Metaphosphorsäure, die aber, da sie allmählich in die stabilere Form der Orthophosphorsäure übergeht, für den Endzustand nicht von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Das Zinkoxyd wird einem außerordentlich starken Brennprozeß unterworfen, um den Reaktionsprozeß mit der Phosphorsäure in einem

Maße zu verlangsamen, wie es für plastisch zu verarbeitende Materialien notwendig ist, d. h. das Korn wird durch den Brennprozeß spezifisch schwerer und sandiger. Das ganz schwach gebrannte Zinkoxyd, das wir bei provisorischen Verschlüssen mit einer Flüssigkeit, die aus Wasser mit geringen Beimengungen von Gummilösung und antiseptischen Reagenzien besteht, benutzen, würde mit Phosphorsäure zusammengebracht, so schnell reagieren, daß ein Verarbeiten dieses Reaktionsproduktes unmöglich wäre.

Die Orthophosphorsäure hat nun entsprechend ihrer Dreiwertigkeit die Möglichkeit der Bildung saurer und neutraler Salze. Hinzu könnte noch sekundär die Bildung basischer Salze kommen bei genügender Menge von Zinkoxyd und zwar sowohl aus den sauren Salzen direkt oder aus dem Neutralsalz.

Diese drei Salze nun, die bei der Abbindung von Zinkoxyd mit Phosphorsäure entstehen können, haben sich in dem Reaktionsprodukt bisher chemisch nicht differenzieren lassen. Man weiß nicht, handelt es sich bei dem Reaktionsprodukt um ein Gemisch der drei Salze oder zweier oder ist es überhaupt nur ein einziges Salz. Selbst der Endzustand, d. h. der Gleichgewichtszustand der erhärteten Füllung, ist bislang nicht messend verfolgt, obwohl diese Frage so wichtig ist wie die Klärung des endgültigen chemischen Reaktionsproduktes, denn so lange die Abbindung nicht vollständig abgeschlossen ist, können chemische und damit auch physikalische Veränderungen in der Füllung auftreten. (Auftreten von Molekularkräften, Sprungmann (9)). Wannenmacher hat z. B. bei Versuchen über die elektrische Leitfähigkeit der Zinkphosphate gefunden, daß nach 10 Stunden die Abbindung noch nicht abgeschlossen war, selbst bei schnellhärtendem Cement. (Weiter wurden die Versuche noch nicht ausgedehnt). Dieser Befund würde gegen die vielfach vertretene Ansicht sprechen, daß die Abbindung mit der Erhärtung abgeschlossen sei; denn nach 10 Stunden ist zum mindesten jedes Cement so hart, daß es z. B. dem Fingernageldruck widersteht. Wir können also bei der zeitlichen Abbindung zweifelsohne (wie von Schoenbeck (8) vorgeschlagen) zwei Phasen feststellen

den Vorgang der Erhärtung und
den Vorgang der Versteinerung.

Während im Stadium der Erhärtung die Hauptreaktion verläuft, tritt bei der sogen. Versteinerung der Uebergang zum Gleichgewichtsstadium der Füllung ein.

Was ist nun beim Zinkphosphat das Gleichgewichtsstadium und was entsteht überhaupt während der recht langen Zeitspanne der Abbindung?

In der Hauptsache begegnen sich die Theorien der Bildung eines Neutral- und Oxyphosphates, von denen die erstere durch einen Beweis erhärtet scheint, während die letztere eine Wahrscheinlichkeitsannahme ist.

Den recht interessanten Beweis für die Bildung neutralen Zinkphosphates bringen Halla u. Kutzlnigg(6) unter dem Titel „Ausführungen über röntgenographische Untersuchung von Zinkphosphat-Cementen". Sie schreiben u. a.: „bekanntlich besteht das unverarbeitete Pulver bei den Zinkphosphat-Zementen aus Zinkoxyd, das durch geeignete Darstellungsweise hydraulisiert, reaktionsfähig gemacht worden ist. Bei der Verarbeitung des Zementes mit der, hauptsächlich aus Orthophosphorsäure bestehenden Flüssigkeit entsteht jedenfalls ein Zinkphosphat. Ob dieses sauer, neutral oder basisch, konnte wegen der eingangs erwähnten Schwierigkeiten nicht festgestellt werden. Sicher ist nur, daß die abgebundene Masse, außer dem durch den Neutralisationsvorgang gebildeten Wassers auch das als Lösungsmittel in der Abbindeflüssigkeit vorhanden gewesene inkorporiert enthält, da ja die Erhärtung ohne merkliche Abgabe von Wasser aus dem Cement erfolgt." Die Verfasser kommen im Verlauf der Abhandlung unter Vergleich von Interferenzbildern von Zinkphosphat und in der Natur vorkommenden Mineralien zu dem Ergebnis, daß es sich, außer um freies Zinkoxyd nur noch um Zinkorthophosphat der Zusammensetzung $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ handeln könne. Angeführt zum Vergleich sind folgende Mineralien:

Hopeit, neutrales Zinkphosphat, Krist. rhombisch
Parahopeit, neutrales Zinkphosphat, Krist. triklin
Tarbuttit, bas. Zinkphosphat, Krist. triklin.

Die Formel des Hopeit entspricht dem oben angegebenen Orthophosphat mit 4 Kristallwasser. Gestützt ist dieser an Hand der Interferenzbilder gewonnene Schluß, außerdem noch auf die eingangs erwähnte Tatsache des im Zement gebundenen reichlichen Wassers. Die Verfasser schreiben wörtlich: „für einen Vergleich kam also der Hopeit in erster Linie in Betracht". Das sehr kristallwasserhaltige basische Mineral Hibbenit, das $6H_2O$ enthält, lassen die Verfasser unerwähnt, obwohl Hibbenit auch rhombisch kristallisiert.

Schoenbeck (8) hingegen erörtert die Möglichkeit der Bildung eines basischen Phosphates (eine Ansicht, die von Amerika vertreten wird), während Greve (5) direkt von Oxyphosphaten spricht.

Da eine Differenzierung der bei der Abbindung der Zinkzemente entstehenden Zinkphosphate auf große Schwierigkeiten stößt, wie aus dem vorher Gesagten ersichtlich ist, wurde versucht, auf mikroskopischem Wege Einblick in den Reaktionsverlauf zu erhalten. Der Untersuchung lag der Gedanke zu Grunde, daß die entstehenden Reaktionsprodukte sich verschieden kristallographisch verhalten müßten. Im Vergleich mit den in der Natur vorkommenden Zinkphosphaten müßte es also möglich sein, unter Anwendung des polarisierten Lichtes die einzelnen Stoffe identifizieren zu können, „da künstliche Kristalle in ihren Eigenschaften mit den in der Natur vorkommenden übereinstimmen." (Friedel u. Sarasin (2)).

Nachstehend eine Aufstellung der Zinkphosphate unter Angabe des Kristallsystems (Gmeling—Krauth (3) und Hintze (7)).

Primäres Zinkphosphat mit 2 Kristallwasser: trikl. pinakoid.
Sekundäres Zinkphosphat mit 1 Kristallwasser: trikl.
Sekundäres Zinkphosphat mit 3 Kristallwasser, vermutl. triklin
Tertiäres Zinkphosphat ohne Kristallwasser: rhomb. Prismen
Tertiäres Zinkphosphat mit 4 Kristallwasser: rhomb. bipyramidal.
Basische Phosphate:

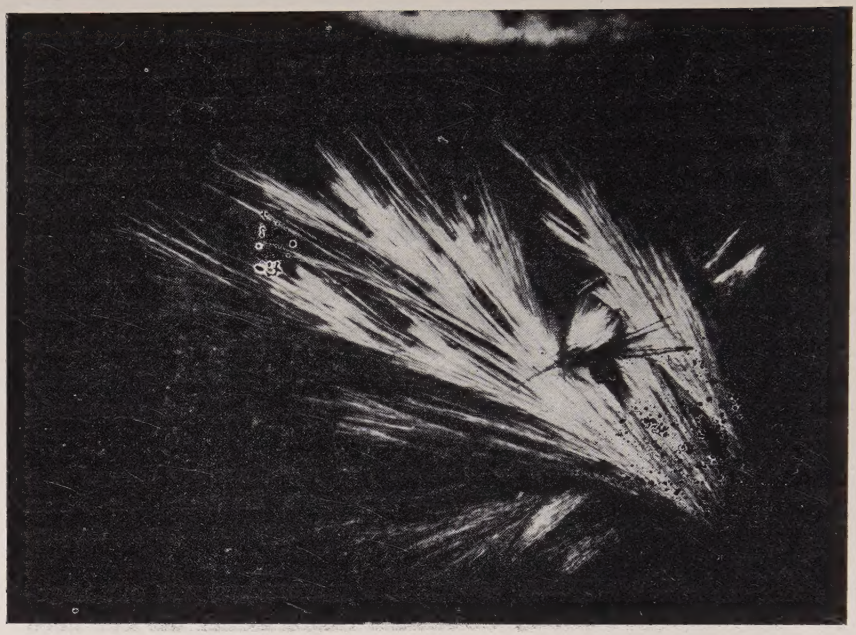
Spencerit:	3 Kristallwasser	monoklin
Tarbuttit:		triklin
Hibbenit:	6 Kristallwasser	rhombisch

Alle aufgeführten Kristalle gehören der trimetrischen Gruppe an, die in 3 Systeme zerfällt, dem triklinen, monoklinen und rhombischen. Von Interesse für die folgenden Ausführungen ist lediglich das Verhalten der 3 Systeme im polarisierten Licht. Die Kristalle des triklinen und des monoklinen Systems löschen bei Drehung des Objekttisches um 90° schief aus, die des rhombischen Systems löschen gerade aus. Dies Verhalten ergibt sich aus der Achsenstellung, resp. aus der Winkelneigung der Achsen zueinander. Die Achsen der dem triklinen System angehörenden Kristalle stehen untereinander in verschiedenen Winkeln, die alle verschieden von 90° sind. Bei dem monoklinen System stehen 2 Achsen im 90° Winkel, die dritte Achse ist verschieden von 90° und geneigt. Beim rhombischen System stehen alle Achsen im 90° Winkel, d. h. zwischen gekreuzten Nikols löscht der Kristall gerade aus.

Die Versuchsanordnung ging von dem Gesichtspunkt aus zunächst einmal im Wachstum ungehinderte Zinkphosphat-Kristalle zu gewinnen, um eine klare Uebersicht über die den einzelnen Kristallen zukommende Form zu erhalten. Dann erst sollte zu den Kristallisationsprodukten des in der Praxis gebräuchlichen Mischungsverhältnisses von Pulver und Flüssigkeit übergegangen werden. Zunächst wurde ungebranntes Zinkoxyd in geringer Menge mit stark überschüssiger Phosphorsäure auf den Objektträger gebracht indem das Pulver in die Säure gestreut wurde. Um jedes Moment der Täuschung in der Beurteilung des Abbindungsergebnisses durch Luft und CO_2-Einwirkung auszuschalten, wurden die Präparate gut mit Wachs abgedichtet. Analog zu diesem Versuch wurden Präparate mit gebranntem Zinkoxyd und Orthophosphorsäure angesetzt.

Zur Verwendung gelangten die Orthophosphorsäure pro analysi vom spez. Gewicht 1,7 und das schwach gebrannte Zinkoxyd der Firma Merck-Darmstadt und das stark gebrannte Zinkoxyd der Firma Schering-Kahlbaum.

Die Versuche ergaben, sowohl mit gebranntem wie mit ungebranntem Zinkoxyd, kräftig entwickelte Nadelbüschel, die sich nach dem freien Rande des Präparates hin zu erstaulicher Länge auswuchsen und außerordentlich interessante Wachstumsformen zeigten (Bild I, II, III u. IV). Diese Versuche wurden nun in einem verschiedenen Mischungsverhältnis wiederholt, zunächst noch ohne Vermengung der beiden Substanzen, und zwar mit ständig steigendem Zinkoxyd-Quantum, um so allmählich in ein Stadium zu gelangen, das keine überschüssige Phosphorsäure mehr aufwies. Die Temperatur war in allen diesen und späteren Fällen normale Zimmerwärme. Wir erhielten in allen Fällen neben ungelöstem Zinkoxyd kleine, regellos liegende Nadeln, die nach dem Rande des Präparates hin in die Länge wuchsen! Der einzige Unterschied zwischen gebranntem und ungebranntem Zinkoxyd war selbstverständlich der zeitliche Beginn der Auskristallisation. Einfaches Zinkoxyd reagierte natürlich schneller mit der Säure. In einigen wenigen Fällen waren zwischen den Nadeln der Randzone und in Einzelgruppen rhombisch aussehende Kristalle eingelagert, die sich aber erst n a c h Bildung der Nadeln entwickelten. (Bild V u. VI). Die Präparate wurden stündlich geprüft. Die Kristallisation ging räumlich nach langsamer Erschließung des Kornes zu dem an Zinkoxyd freien Rande des Präparates über. Der Beginn der Auskristallisation zog sich mehrere Stunden hin.

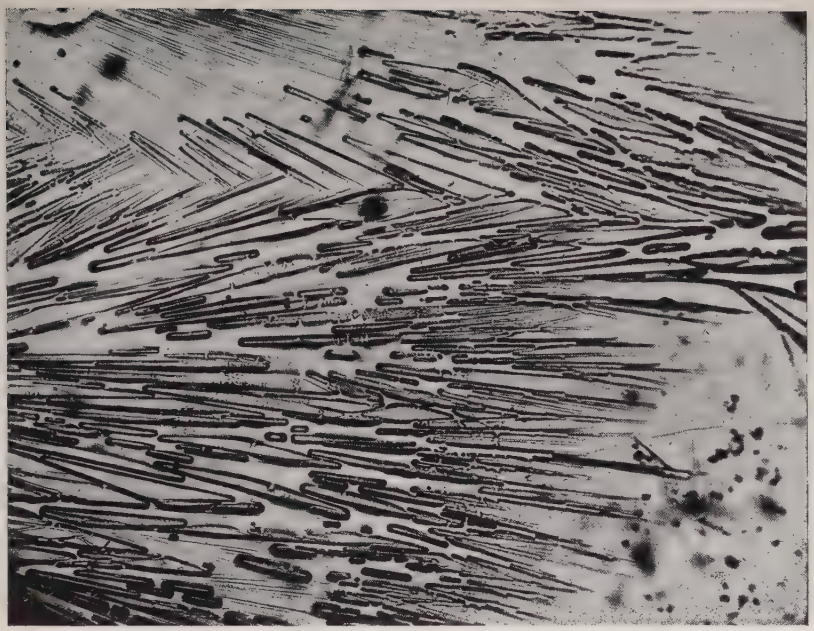


I.

Zinkphosphatkristalle bei überschüssiger Phosphorsäure im pol. Licht. Vergr. ca. 20 fach.

Im Vergleich zu diesen Kristallen der Orthophosphorsäure wurden dieselben Versuche mit Metaphosphorsäure (Schering-Kahlbaum), die vor allem früher in verschiedenen Zementsäuren enthalten war, wiederholt. Die Metaphosphatkristalle entwickelten sich erheblich langsamer und wiesen eine von den Orthophosphatkristallen so verschiedene Form auf, (Bild VII) daß ihr Nachweis in den Zementsäuren rein kristallographisch möglich sein mußte. Versuchspräparate von Zementsäuren und gebranntem wie ungebranntem Zinkoxyd, die erstmalig dünn angerührt wurden, ergaben aber nur Nadeln in regelloser Anordnung und schön ausgebildete Nadeldrusen. Metaphosphatkristalle waren nicht vorhanden. (Aehnlich wie Bild VIII).

Verwandt wurde Havard-Zementflüssigkeit normalhärtend. Auch spätere Versuche mit Degussa-Zement normalhärtend brachten kein anderes Resultat.



II.

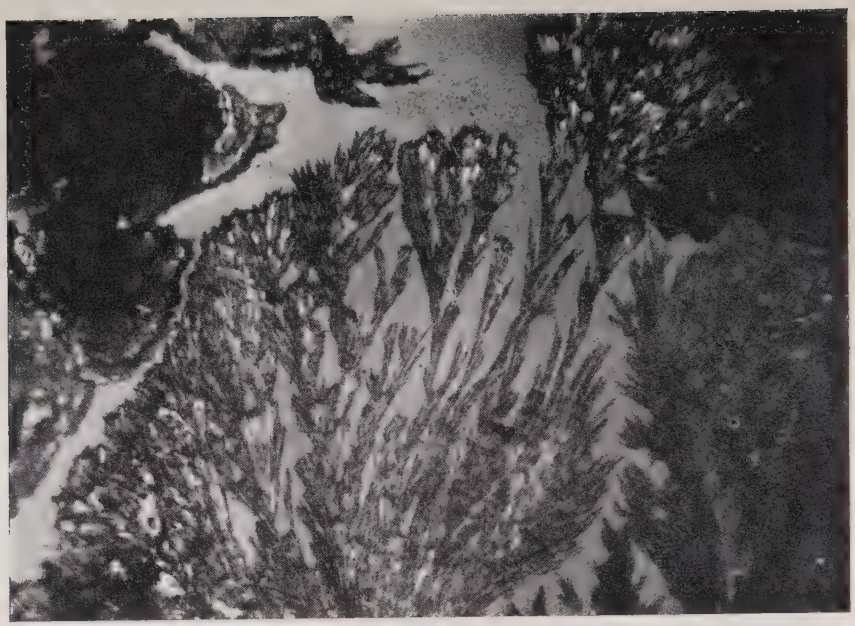
Dieselben Kristalle bei einer ca. 70 fachen Vergrößerung bei normaler Lichtquelle.

Dünn angerührtes Zement zeigte ebenfalls Nadeln in Drusenform. Die Nadeln waren lediglich kleiner infolge der anderen Körnung des Pulvers (dieselben kleinen Nadeln traten auf bei Vermengungen von Zementpulver mit Orthophosphorsäure). (Bild VIII).

Metaphosphorsäure ergab mit Zementpulver (ähnlich wie Bild VII) verkleinerte Metaphosphatkristalle.

Da der Einfluß der Metaphosphorsäure der Zementsäuren auf die Kristallisation bzw. das Reaktionsprodukt ohne Bedeutung ist, sind die folgenden Versuche nur noch mit Orthophosphorsäure fortgesetzt.

Die vorliegenden Versuche sind insofern von geringer Bedeutung als sie dem in der Praxis üblichen Mischungsverhältnis der Zemente nicht entsprechen. Die nun folgenden Versuche wurden jetzt auf das übliche und vorgeschriebene Mischungsverhältnis von Pulver und Flüssigkeit und die übliche Methode des Zementanrührens aufgebaut. Hierbei mußte schwach gebranntes Zinkoxyd aus-



III.

Zinkphosphatkristalle bei überschüssiger Phosphorsäure nach mehrtägiger Einwirkung der Säure im pol. Licht mit Gipsplatte (die Gipsplatte wurde in diesem Falle verw. zwecks Erzielung schärferer Konturen).

Vergr. ca. 70 fach.

schalten, da die Kristallisation so rapid eintrat, daß an einen Ausstrich der Masse nicht zu denken war. Gebranntes Zinkoxyd und Orthophosphorsäure hingegen zeigten beim Anrühren dieselbe Plastizität wie schnellhärtendes Zement (nach schnellem Aufbringen des Deckglases war die Masse bereits hart). Die Auskristallisation war folglich augenblicklich und zeigte neben ungelöstem Zinsoxyd ein stark verfilztes Gemisch von Nadeln und Nadeldrusen (Randzone Bild IX, X u. XI). Die Verfilzung ist selbst bei einer starken Vergrößerung, wie sie die Bilder zeigen, deutlich zu erkennen. Wie die einzelnen Kristalle durcheinander gewachsen sind erkennt man eindeutig in der Randzone eines dieser Präparate, wo die Nadeln nur noch vereinzelt auftraten (Bild XII). Diese Verfilzung bildet aller Wahrscheinlichkeit nach die Ursache der bei diesen Zementen beobachteten Härte und Dichte. (Vergl. Bild IX).

IV.

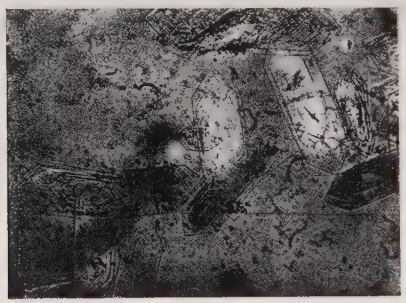
Zinkphosphatkristalle (Randzone) Vergr. ca. 20 fach im gewöhnl. Licht. Die langsame Erschließung des Kornes ist hier außerordentlich deutlich.

Die in so vielfacher Form auftretenden Kristalle der Zinkphosphate auf ihre Polarisation hin zu prüfen, was zur Klärung ihrer Identität resp. ihrer Kristallsystemzugehörigkeit erforderlich war, gelang durch die bereitwillige Unterstützung des mineralogischen Institutes. Es wurde festgestellt, daß die Kristalle der vorliegenden und besprochenen Präparate zwischen gekreuzten Nikols gerade und schief auslöschen. Schief löschten alle bisher gewonnenen Kristalle aus bis auf die wenigen in Bild V und VI gezeigten sechseckigen Formen. Die in der Hauptsache vorhandenen schief auslöschenden Kristalle konnten nun sowohl sauer als auch basisch sein (vergl. Spencerit), die gerade auslöschenden neutral (vergl. Hopeit) oder basisch (Hibbenit). (Da die gerade auslöschenden Kristalle demnach rhombisch sein mußten, werden sie in den weiteren Ausführungen auch unter dieser Bezeichnung genannt).

Zur weiteren Klärung wurde nun versucht, die sauren Salze mit H_2O auszuwaschen, denn die neutralen und basischen Phosphate mußten unverändert bleiben.

V.

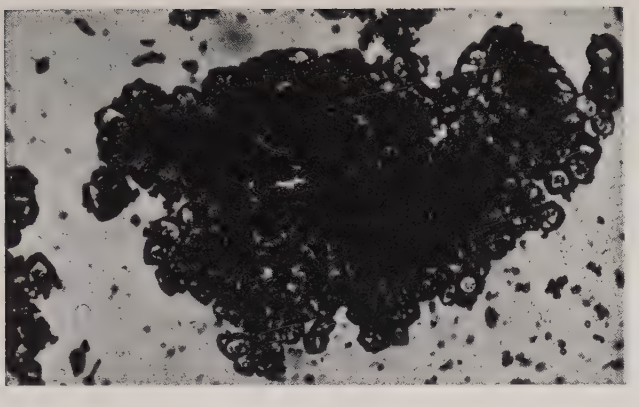
Nadelförmige und rhomb. Kristalle von Zinkphosphat aus der Randzone eines Präparates in gewöhnlichem Licht bei einer ca. 120 fachen Vergrößerung.



VI.

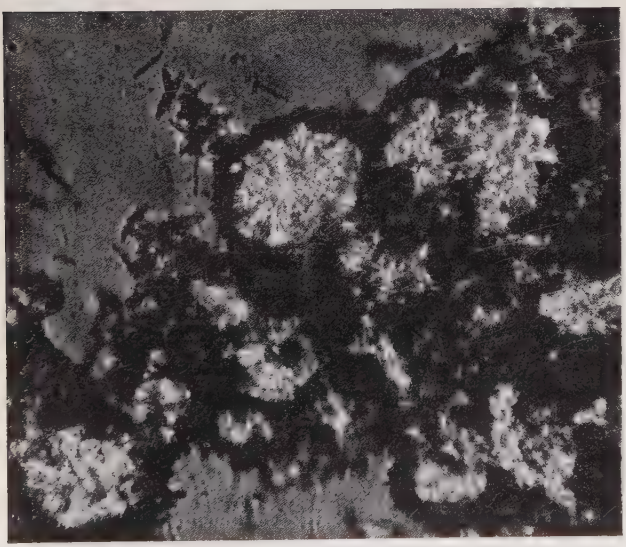
Rhomb. Kristalle von Zinkphosphat im pol. Licht mit Gipsplatte bei einer ca. 120 fachen Vergrößerung. Die Identität der rhom. Form von Bild V ist offensichtlich.

Die vorhandene überschüssige Säure wurde sorgfältig mit absolutem Alkohol (Filtrierpapier) ausgewaschen, was ohne Verletzung der Kristalle möglich war. Nach vollständigem Trocknen wurde unter ständiger Beobachtung durch das Mikroskop aqua dest. in kleinen Tropfen auf die Präparate gebracht. Die Einwirkung des Wassers ergab eine — wenn auch zeitlich verschiedene — vollkommene Auflösung aller Kristalle, auch der rhombischen, unter Bildung einer bisher noch nicht aufgetretenen Form (Bild XIII). Die Lösung wurde etappenweise in kleinen Feldern vorgenommen, das



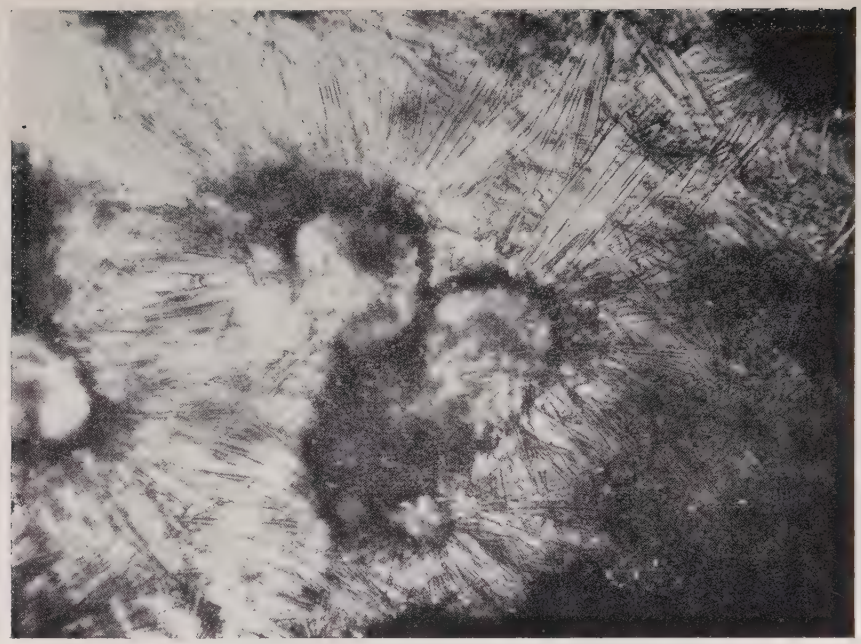
VII.

Metaphosphatkristalle im gewöhnlichen Licht bei einer ca. 80 fachen Vergrößerung.



VIII.

Dünn angerührtes Havardzement im pol. Licht mit Gipsplatte bei einer ca. 230 fachen Vergr. Man vergl. die Anordnung der Kristalle in Bild XI.

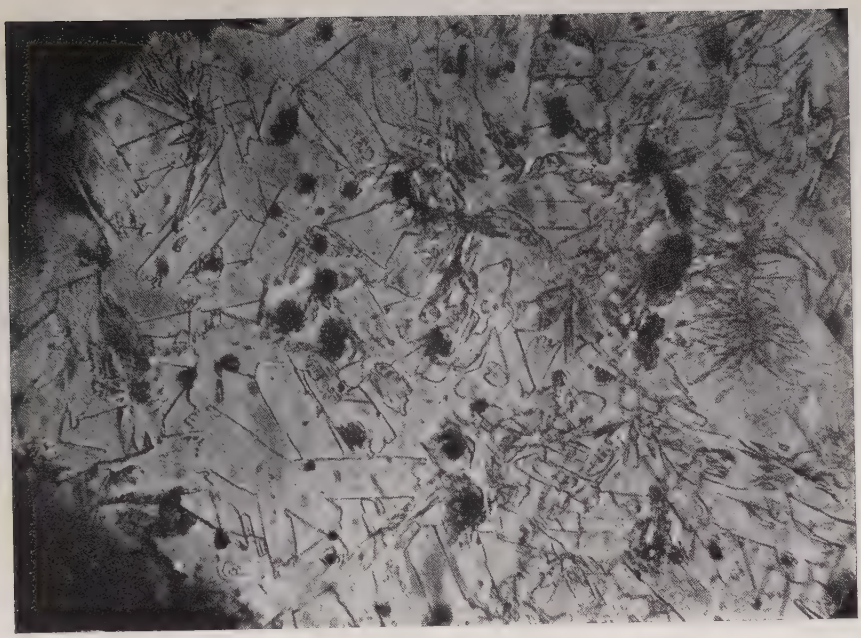


IX.

Zinkphosphatkristalle aus einem Ausstrichpräparat (dünn angerührt) in gewöhnlichem Licht aufgenommen. Starke Verfilzung der Kristalle ist hier bereits deutlich erkennbar. Verg. ca. 230 fach.

Wasser wurde stets wieder mit Filtrierpapier entfernt. Dieser Vorgang wurde bis zur vollständigen Lösung aller Nadeln wiederholt. Es muß ausdrücklich betont werden, daß bei diesen Lösungsversuchen nicht nur frische Präparate, sondern auch Tage und Wochen alte verwandt wurden.

Die rhombischen Kristalle lösten sich am schwersten und gingen zunächst in Nadeln über, während die Nadeln sich schnell und vollkommen lösten. Derselbe Vorgang konnte später bei Lösung von Fertigpräparaten neutralen Zinkphosphates der Firma Schering-Kahlbaum beobachtet werden. Durch Einwirkung von konzentrierter wie auch stark verdünnter Orthophosphorsäure gingen auch diese Kristalle in Nadeln über. Daß sie sich überhaupt bei der Wasserlöslichkeitsprobe umwandelten, erklärt sich aus der Tatsache, daß diese rhombischen Kristalle bisher nicht für sich allein zu erhalten waren, sondern stets stark vermischt mit Nadeln, die sofort was-



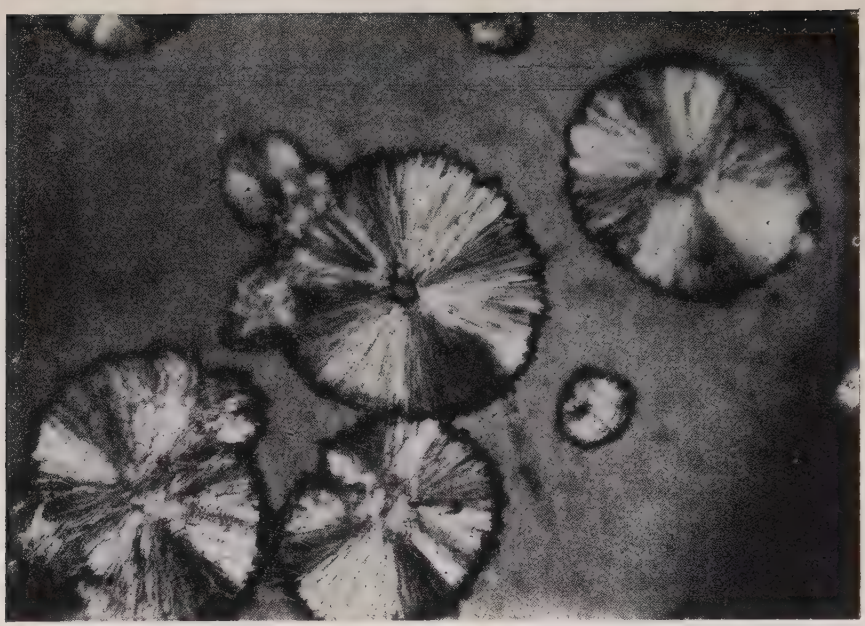
X.

Zinkphosphatkristalle im normalen Verhältnis von Pulver und Flüssigkeit im pol. Licht mit Gipsplatte. Vergr. ca. 80 fach. Starke Verfilzung.

serlöslich waren, sodaß, wenn auch nur kurzfristig, eine leichte Acidität der Flüssigkeit vorhanden war, die dann auch die an sich wasserunlöslichen rhombischen Kristalle löste (später gewonnene Präparate von nur rhombischen Kristallen dieser Form ergaben Wasserunlöslichkeit, wie auch das Fertigpräparat von neutralem Zinkphosphat wasserbeständig war).

Durch die Wasserlöslichkeit der Nadeln war ihre Identität mit den sauren Phosphaten erwiesen. Wenn noch eine Differenzierung in primär und secundär saure Salze gemacht werden soll, so könnte man annehmen, daß der zeitlichen Bildung und der zeitlichen Auflösung nach, sowie im Vergleich zur Literatur (Gmeling-Krauth) die kleineren Nadeln primär, die großen Nadeln und die — wenn auch selten auftretenden — watteähnlichen Fasern der Randzone (Bild XIV) secundär sind.

Nun war ein neues Moment in der Differenzierung der Zinkphosphate gegeben. Es handelt sich um die bei der Wasserlöslich-



XI.

Drusenförmig geordnete Kristalle eines Ausstrichpräparates von Zinkphosphat im pol. Licht mit Gipsplatte. Vergr. ca. 230 fach.

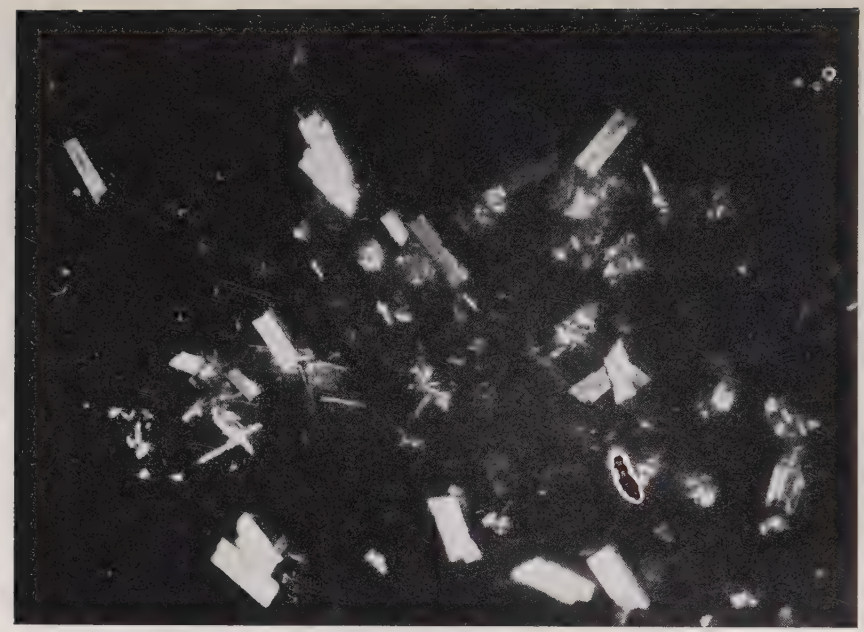
keits-Prüfung entstandenen und als Rest verbliebenen, scharf konturierten „tafeligen" Kristalle, (vergl. Bild XIII) die sich bisher noch nie im Ausstrich gebildet hatten. Diese Tatsache der Neubildung muß festgehalten werden. Man könnte den Gedanken einer Wachstumsform der sauren Salze erwägen, die durch erneute Anregung (Wasserzufuhr und damit Störung des Gleichgewichtes) zustande gekommen sein könnte. Um hierüber Klarheit zu bekommen, wurden die Wasserlöslichkeitsprüfungen im besonderen an Präparaten vorgenommen, in denen die Kristalle möglichst nur in einer Ebene lagen. Bereits vorhandene Täfelchen wären nicht zu übersehen gewesen. Auch wurde die Löslichkeit so sparsam und vorsichtig vorgenommen, daß die Lösung der Nadeln und die dann auftretende neue Tafelform klar zu verfolgen war. Doch war es so schwierig, mitten aus diesem Lösungsprozeß Mikrophotos zu gewinnen, daß ein ganz klares Bild nicht zustande kam. (Bild XV u. XV a). Doch dürften die Bilder zur Beweisführung genügen, daß keine Wachstumsform der sauren Salze vorliegt.

XII.

Kristalle desselben Mischungsverhältnisses aus der Randzone im gewöhnl. Licht. Vergr. ca. 80 fach.

Die Prüfung der tafelförmigen Kristalle im Mineralogischen Institut ergab auch für diese eine im polarisierten Licht gerade Auslöschung. Sie waren also ebenfalls rhombisch. Demnach hatten wir nun zwei in der Auslöschung gleiche, hingegen in der Form verschiedene Kristalle (sechseckig und tafelförmig). Auf die äußere Form bezogen könnten die sechseckigen Kristalle rhombisch bipyramidal, d. h. neutral, die tafelförmigen Kristalle rhombisch, d. h. basisch sein.

In dem Bestreben, diese beiden Formen auch im direkten Anrührverfahren zu erhalten, wurden Versuche mit gebranntem Zinkoxyd und verdünnter Phosphorsäure gemacht, in der Erwägung, daß bei reichlichem Pulverquantum und verdünnter Säure das neutrale oder basische oder gar beide stark kristallwasserhaltige Phosphate sich bilden könnten.



XIII.

Wasserunlöslicher Rückstand von Zinkphosphat im pol. Licht bei ca. 230facher Vergr. Form: tafelförmig.

Versuche mit gebranntem Zinkoxyd und Orthophosphorsäure (mit Wasser im gleichen Verhältnis verdünnt) ergaben wasserlösliche Nadeln.

Gebranntes Zinkoxyd und Orthophosphorsäure (mit Wasser im Verhältnis 1 : 2 verdünnt) ergaben eindeutig rhombische sechseckige Kristalle, die lediglich in der Form kleiner als die im Bild V gezeigten waren. Die Wasserlöslichkeitsprobe an diesen Präparaten, die nur wenige, auch wieder wasserlösliche Nadeln, aufwiesen, war negativ. (Bild XVI).

Die tafelige Form der wasserunlöslichen Reste im direkten Anrührverfahren zu erhalten, war auch bei noch stärkerer Verdünnung der Säure und reichlicherem Quantum von Zinkoxyd nicht möglich. Doch traten sie wiederum charakteristisch bei tagelangem Einwirken von aqua dest. auf Zinkphosphatblöcke auf.

Die Differenzierung dieser rhombischen Tafeln und der bipyramidal scheinenden sechseckigen Kristalle in basisch oder neutral mit

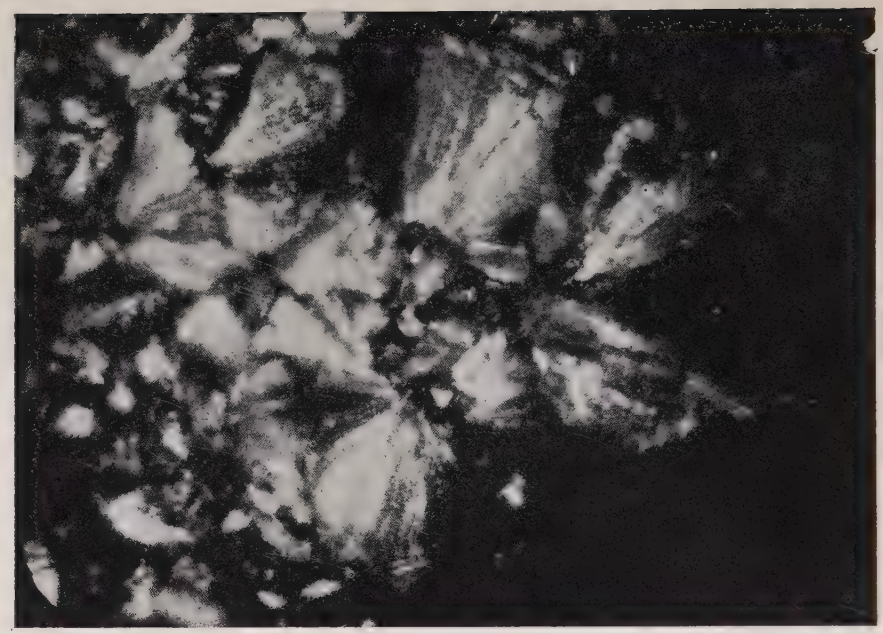
XIV.

Watteähnliche Kristalle von Zinkphosphat bei stark überschüssiger Säure im pol. Licht bei ca. 230facher Vergrößerung.

Hilfe des polarisierten Lichtes war nun leider nicht mehr möglich, da beide dieselbe gerade Auslöschung haben.

Denkbar wäre wiederum, daß die bei der Wasserlöslichkeitsprobe entstandenen Täfelchen eine Wachstumsform der sechseckigen Kristalle sein könnten. Dagegen spricht, daß Tafeln und Sechsecke nie in einem gemeinsamen Präparat anzutreffen waren und daß die in Bild XVI gezeigten sechseckigen Formen ja auch durch Anregung (Wasserzufuhr) keine erneute Wachstumstendenz zeigten. Es muß sich also tatsächlich um zwei Kristallarten handeln, nämlich um das rhombisch-bipyramidale neutrale Zinkphosphat (Hopeit) und das rhombisch-„tafelförmige" basische Zinkphosphat (Hibbenit). Auch dem Kristallwassergehalt nach wären die Täfelchen, die durch H_2O-einwirkung entstehen, augenscheinlich dem $6\,H_2O$ enthaltendem Hibbenit gleichzusetzen.

Zur Erhärtung dieser Wahrscheinlichkeitsannahme wurden noch Lösungsversuche der sechseckigen Rhomben und der Täfelchen in, in 1 : 30 mit aqua dest. verdünnter, Phosphorsäure gemacht. Die

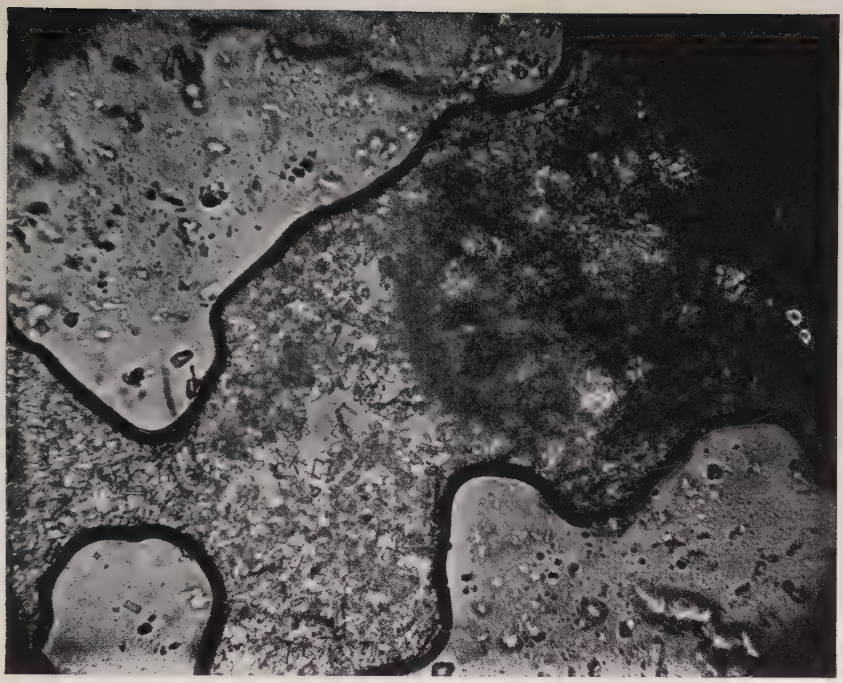


XV.

Zinkphosphatdrusen im pol. Licht mit Gipsplatte.
Vergr. ca. 230 fach.

sechseckigen Kristalle lösten sich, wie auch bereits im Verlauf dieser Abhandlung beschrieben, wieder in Nadeln auf, während die Täfelchen zunächst in sechseckige Kristalle übergingen und dann in Nadeln.

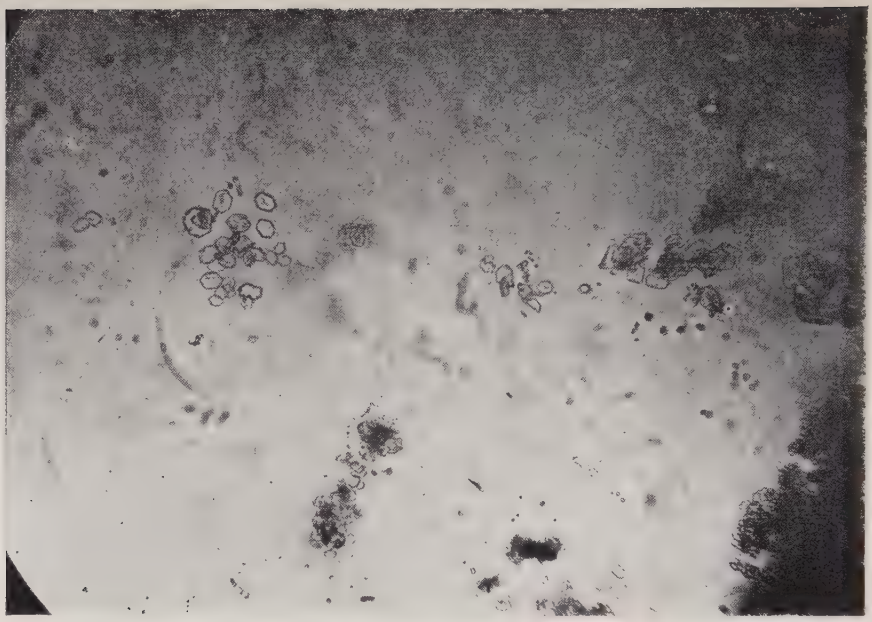
Diese mikroskopischen Versuche haben eindeutig klargelegt, daß wir es beim Zinkphosphat bei der Abbindung in der Hauptsache mit einem sauren Salz zu tun haben (dafür spricht auch die große Unbeständigkeit der Zemente dieser Zusammensetzung), außerdem mit neutralem oder basischem Zinkphosphat. Die größere Wahrscheinlichkeit spricht für das Vorhandensein von neutralem Phosphat (siehe röntgenographischer Beweis von Halla u. Kutzlnigg), während das basische Phosphat erst durch Flüssigkeitseinwirkung secundär entstehen dürfte. Auf die Ver-



XVa.

Teildruse desselben Präparates während der Wasserlöslichkeitsprobe im pol. Licht bei einer ca. 230 fachen Vergrößerung.

hältnisse der Praxis übertragen könnte man folgern, daß das saure und neutrale Phosphat durch Einwirkung der Mundflüssigkeit unter ständiger Volumenverminderung durch diesen Hydratisationsprozeß an der Oberfläche zunächst nach und nach in Oxyphosphat übergeht. Als letzter Beweis für diese Annahme wäre eine röntgenographische Prüfung eines Versuchsblockes von Zinkphosphat, der monatelang unter aqua dest. Einwirkung gestanden haben müßte, im Vergleich zu Interferenzbildern von basischem Zinkphosphat (Hibbenit), wie sie Halla u. Kutzlnigg bereits von Hopeit und Zinkphosphat gemacht haben, möglich und wünschenswert.



XVI.

Rhomb. Zinkphosphatkristalle (verdünnte Säure) im pol. Licht mit Gipsplatte bei einer ca. 230 fachen Vergrößerung.

Herrn Professor Dr. Schoenbeck für die liebenswürdige Ueberlassung dieses so interessanten Themas bitte ich an dieser Stelle meinen besonderen Dank aussprechen zu dürfen.

Literatur.

1. Dieck: Wannenmacher, Fortschr. d. Zahnh. B. 6, S. 837, 1930.
2. Friedel und Sarasin: Hintze. Hdb. d. Min. 1933.
3. Gmeling-Krauth: Handb. d. Min. 1928.
4. Greve: Fortschritte der Zahnh. Bd. 4, S. 488, 1928.
5. — Fortschritte der Zahnh. Bd. 2, S. 435, 1926.
6. Halla und Kutzlnigg: Zeitschr. Stom. H. 3, S. 177, 33.
7. Hintze: Handbuch der Min. 1933.
8. Schoenbeck: Wannenmacher, Fortschr. der Zahnh. Bd. 7, S. 897, 1931 und Leitfaden der Materialkunde 1931, S. 131.
9. Sprungmann: Wannenmacher, Fortschr. der Zahnh. Bd. 3, S. 926, 1927.
10. Wannenmacher: Fortschr. der Zahnh. Bd. 7, S. 897/1931.

Lebenslauf.

Am 12. Dezember 1902 wurde ich in Hannover als Tochter des Kaufmanns Hermann Krieger (gest. Febr. 1926) und seiner Ehefrau Anna, geb. Mahler, geboren. Ich bin evang. Konfession und besuchte zunächst die Mädchenschule in Bielefeld. 1912 übersiedelten wir nach der Schweiz, wo ich die dort übliche Sekundarschule besuchte. Zunächst in Rüschlikon a. Zürichsee, dann in Zürich selbst. Da mein Vater 1916 heeresdienstpflichtig wurde, verzogen wir wiederum nach Deutschland. (München). In München besuchte ich die Töchterschule, da eine Umschulung auf das Mädchengymnasium wegen der vollkommen anderen Einteilung des Lehrplanes in der Schweiz ohne Zeitverlust nicht möglich gewesen wäre. Im Frühjahr 1922 bestand ich die Reifeprüfung am Städt. Mädchengymnasium in München.

Anschließend studierte ich in München 2 Semester Staatswissenschaft und 8 Semester Zahnheilkunde und erhielt im April 1927 meine Approbation als Zahnärztin von der Universität München. Nach verschiedenen Vertretungen bis Oktober 1927 assistierte ich bis Oktober 1932 in Kottbus N. L. und ließ mich November 1932 in Lübben als Zähnärztin nieder wo ich bis heute ansässig bin.